

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-181483

(43)Date of publication of application : 08.08.1987

(51)Int.Cl.

H01S 3/18

(21)Application number : 61-022143

(71)Applicant : PORITORONIKUSU:KK

(22)Date of filing : 05.02.1986

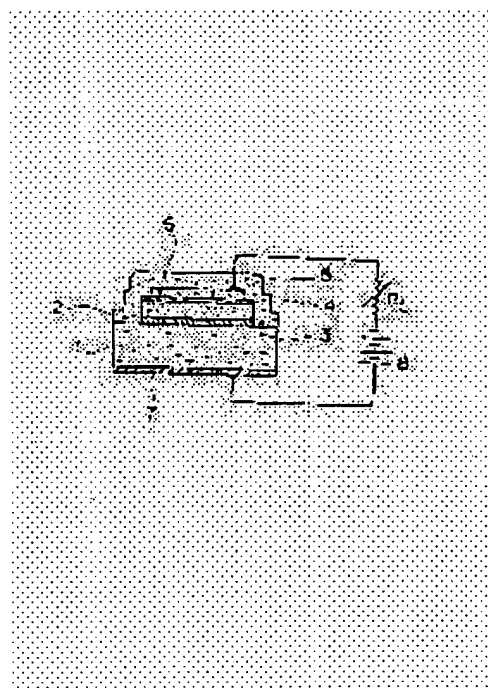
(72)Inventor : MUROKI MASAHISA

## (54) LASER ELEMENT

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an excellent quality laser light possessing extremely high coherence, making a hetero-epitaxial layer, a phosphor layer and a substrate constitute a crystal layer whose lattice constants are mutually matched.

CONSTITUTION: A  $\text{Ca}_{0.42}\text{Mg}_{0.58}\text{S}$  super thin film single crystal 3 is formed by epitaxial growth on the surface of an N-Si single crystal wafer 1. Next, on this super thin film, a  $\text{ZnS:TbF}_3$  film 2 containing  $\text{TbF}_3$  of about 0.45mol% is formed by electron beam deposition. After a  $\text{Ca}_{0.42}\text{Mg}_{0.58}\text{S}$  single crystal super thin film 4 is successively formed on a zinc sulfide film (active layer) 2 by epitaxial growth, an ITO film 5 and a  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  element-protection film 6 are laminated, and a resistive electrode 7 is formed on the back surface of the substrate 1. The refractive index of the active layer is higher by about 6%, so that an emitted light from the  $\text{ZnS:TbF}_3$  layer 2 reciprocates between super thin film mirrors 3 and 4, and is amplified to oscillator a laser light.



BEST AVAILABLE COPY

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-181483

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)8月8日

H 01 S 3/18

7377-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 レーザー素子

⑯ 特 願 昭61-22143

⑰ 出 願 昭61(1986)2月5日

⑱ 発 明 者 室 木 政 久 金沢市つつじが丘109番地

⑲ 出 願 人 株式会社 ポリトロニクス 金沢市つつじが丘109番地

⑳ 代 理 人 弁理士 秋本 正実

明 細 書

1. 発明の名称

レーザー素子

2. 特許請求の範囲

1. 活性層が希土類元素または遷移金属元素を付活した蛍光体層であり、該層にしきい値以上の直流高電界を印加することによって該層伝導帯に注入された電子が加速され、上記希土類元素または遷移金属元素より成る発光中心を衝突励起する電場発光素子において、前記蛍光体層母体がCa、Mg、Sr、ZnおよびCdより成る周期律表第II族元素から選んだ少なくとも1種の元素とS、Seより成る周期律表第VI族元素から選んだ少なくとも1種の元素との間で形成されるII-VI族化合物群から選択した1化合物の単結晶層であり、該蛍光体層の前記直流高電界印加方向の両面または負電極側の面に上記周期律表第II族元素群に含まれる元素を構成元素とする化合物単結晶層で前記活性層とは異なる組成をもつ物質をヘテロエピタキシャル積層しており、

かつ該ヘテロエピタキシャル層および前記蛍光体層およびこれら複数層の基板となる単結晶層が相互に格子定数を整合した結晶層であることを特徴とし、前記ヘテロエピタキシャル層に垂直な方向に直流電界を印加するための電極層、導線と前記蛍光体層の発光中心から放出された電場発光に対する1対の光共振器とを具備したレーザー素子。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は真性電場発光現象を利用したレーザー素子に関するものである。

〔従来技術〕

レーザー(LASER)は物質内に形成された遷移可能な二つの単位間で電子密度に逆転分布が生じた時、該単位間エネルギーに相当する波長の光を共鳴吸収させると「上」単位から「下」単位への電子遷移に基づく誘導放出が生ずるという現象を利用したもので、誘導放出光を光共振器内で増幅させることによって得られる。このようなプロセ

スを経て放出されるレーザー光は、きわめてコヒーレントですぐれた性質をもっている。すなわち、波長、位相、振動面のそろった可干渉性の強い高密度光であり、減衰や散乱で弱まることが少なく遠距離まで到達する。そこで、いわゆる光エレクトロニクス産業といわれる通信、情報処理、加工、制御、計測、エネルギー転写、ディスプレイ、生化学、医療、核融合など数多くの部門で中心的機能素子(キヤ・デバイス)として活用されており、今世紀末から来世紀へかけて人類に大きな福音をもたらすものと期待されている。

現在レーザーは固体レーザー、ガスレーザー、液体レーザーおよび半導体レーザーの四種類が実用化されている。このうち、固体レーザー、ガスレーザーおよび液体レーザーは媒体中に $0.1 \sim$ 数モル%分散させた発光中心原子(又は分子)の電子単位間遷移を利用するため、指向性、単色性にすぐれた発振波長が安定したレーザー光が得られるが、反面励起するために1KV以上の高電圧や強い刺激粒子線(光や電子線)を必要とするので装

置が大型化し高価格である。また短寿命で出力飽和がある(ガスレーザー、液体レーザー)、或いは高速応答性に欠ける(固体レーザー)などの欠点をもっている。一方、半導体レーザーはpn接合を順方向に偏極した時注入される少数キャリアのバンド間再結合の結果放出される光を利用しており、ダブルヘテロ接合構造の採用によって電位障壁で少数キャリア拡散を防ぎ高密度化することによって容易に逆転分布を得ることができる。したがって低電圧駆動ができて全固体化できるため小型、軽量、長寿命というすぐれた特長の他、数GHzまで直接変調できるという利点をもつが、反面キャリアのバンド間遷移を利用するため、発光遷移にエネルギー分布をもち単色性や指向性が劣るとか発振モード、発振波長の制御が難しいという欠点をもつ。また、半導体レーザーは直接遷移形III-V族化合物のpn接合を利用するため、材料の選択からくる制約があり可視短波長領域(650nm以下)のレーザー光を得ることはきわめて困難である。

これに対して英国ハル大学のチョング(Zhong)氏とブライアント(Bryant)氏が1981年ソリッド・ステート・コミュニケーション誌(Solid - State Communication)第39巻907頁で発振の可能性を指摘した電場発光レーザーは、希土類元素 $Nd^{3+}$ を発光中心として含むZnS蛍光体層薄膜に $10^5 \sim 10^6$  V/cmの高電界を印加してホットエレクトロンを生成し、 $Nd^{3+}$ イオンを衝突励起して誘起される光を2枚の上下電極板間で共振させて増幅しようとする新規なレーザーである。該電場発光レーザーは前記固体レーザーやガスレーザーなどと同様に、蛍光体母体中に分散させた内殻遷移形元素の電子単位間遷移を利用するため、きわめて可干渉性の高いすぐれた品位のレーザー光が得られると期待され、また発光中心を適当に選ぶことによって短波長領域(緑や青)の発振も可能である。更に、該電場発光レーザーは全固体化小型軽量レーザーであり、本質的に低電力駆動ができた半導体レーザー並に長寿命化や面発光も期待される。したがって、上記した現行レーザーの問題点が段

とんどすべて解消されると考えられ、実用上きわめて有用と期待される。

しかし、チョング氏とブライアント氏もレーザー発振が確認できなかったように、レーザーを実現するには単位間の逆転分布だけでは不充分であり、内部損失に打ち勝つだけの高い量子効率(電気→光変換効率)と光散乱や吸収の原因となる媒質内の格子欠陥を除去することが不可欠である。すなわち、電場発光を生ずる媒質(蛍光体母体)が均一な単結晶であるだけでなく、媒質に電界を印加するために設けられたヘテロ接合層(電極層や誘電体層)と該媒質との界面領域に欠陥単位や格子歪を極力含まないようにすることがきわめて重要である。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は上記した電場発光レーザー実現に際しての問題点を解決するために、材料および素子構造に吟味を加えた結果到達したものであり、本発明によって電場発光レーザーの基本的問題点は解消した。本発明のレーザー素子構成の着眼点は、

(1) 高い電光変換効率と高い励起密度（高発光中心密度または高励起用電子密度）を得るための活性層材料（蛍光体母体材料）の選定、(2) 欠陥の発生を極力抑えるための素子構成材料（活性層、ヘテロ接合層および基板）相互間の格子定数整合と活性層-ヘテロ接合層間密着結合材料の選定（共通構成元素の採用）、(3) 活性層、ヘテロ接合層材料の光共振器構成観点からの選定（光屈折率の大小を考慮した選定）にある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明では、活性層が希土類元素または遷移金属元素を付活した蛍光体層であり該層にしきい値以上の直流高電界を印加することによって該層伝導帯に注入された電子が加速され、上記希土類元素または遷移金属元素より成る発光中心を衝突励起する電場発光素子において、前記蛍光体層母体が上記(1)の観点からCa, Mg, Sr, Zn およびCdより成る周期律表第II族元素から選んだ少なくとも1種の元素とS, Seより成る周期律表第VI族元素から選んだ少なくとも1種の元素との間で形成さ

活性層とし、格子整合した硫セレン化亜鉛系ヘテロエピタキシャル層を接合したホットエレクトロン注入発光領域（活性層）／光ガイド領域（ヘテロエピタキシャル層）分離型レーザー素子、(3) アルカリ土類硫セレン化物蛍光体を活性層とし、格子整合したアルカリ土類硫化合物ヘテロエピタキシャル成長層を接合したホットエレクトロン注入型面発光レーザー素子等を実現することができる。

〔実施例〕

以下本発明を実施例により詳細に説明する。

（その1）第1図に実施例を示す。530℃に加熱したリンドープ、抵抗率 $10^{-2} \Omega \text{cm}$ のn-Si単結晶ウェハ1の(100)面上に電子ビーム蒸着法を用いて厚み約100Åのアンドープ硫化マグネシウムカルシウム超薄膜単結晶3をエピタキシャル成長させた。該超薄膜の組成は予め調合製造した蒸着ターゲットの組成とは異なってCa<sub>0.41</sub>Mg<sub>0.59</sub>Sであった。X線測定によると格子定数は約5.418Åであり、前記n-Si単結晶ウェハとの格子不整合は0.2%程度であった。次に、該超薄膜上に三

れるII-VI族化合物群から選択した1化合物の単結晶層であり、また(2)の観点から該蛍光体層の前記直流高電界印加方向の両面または負電極側の面に上記周期律表第II族元素群に含まれる元素を構成元素とする化合物単結晶層で前記活性層とは異なる組成をもつ物質をヘテロエピタキシャル積層しており、かつ該ヘテロエピタキシャル層および前記蛍光体層およびこれら複数層の基板となる単結晶層が相互に格子定数を整合した結晶層であることを特徴とし、前記ヘテロエピタキシャル層に垂直な方向に直流電界を印加するための電極層、導線と前記蛍光体層の発光中心から放出された電場発光に対する1対の光共振器とを具備したレーザー素子を開示する。

〔作用及び応用〕

本発明の電場発光レーザーを用いれば、(1)硫セレン化亜鉛系蛍光体を活性層とし、格子整合したアルカリ土類硫化合物系ヘテロエピタキシャル層を接合したホットエレクトロン注入形面発光レーザー素子、(2)アルカリ土類硫セレン化物系蛍光体を

弗化テルビウム(TbF<sub>3</sub>)を約0.45mol%含有する硫化亜鉛(ZnS)単結晶膜(ZnS:TbF<sub>3</sub>膜)2を280Åの厚みに電子ビーム蒸着した。ZnSは高効率の電場発光用蛍光体母体材料として知られ、また励起用電子密度も比較的高い。該硫化亜鉛膜2と前記硫化マグネシウムカルシウム超薄膜3との格子整合はきわめてよく、格子不整合は0.01%程度にとどまる。引続き電子ビーム蒸着法により該硫化亜鉛膜（活性層）2上に厚さ約100Åの前記アンドープCa<sub>0.41</sub>Mg<sub>0.59</sub>S単結晶超薄膜4をエピタキシャル成長させた。以上の硫化物薄膜被着は同一真空装置内で基板を530℃に加熱しつつ連続的に行なう。しかる後、基板温度を200℃に下げ同じ真空装置内でCa<sub>0.41</sub>Mg<sub>0.59</sub>S単結晶超薄膜4上に厚さ3000Åのインジウムスズ酸化物(ITO)膜5を堆積させる。マスク蒸着法を用いると面積は $10 \times 10 \text{ mm}^2$ に限定することが出来る。該ITO膜5は多結晶である。得られた多層構造結晶を真空装置外に取出し、前記ITO膜5に導線を取りつけた後、上記多層堆積膜全体を被りようにして厚さ5000ÅのTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>素子保

膜6をスパッタリングする。更にSi基板1の裏面に抵抗性電極7、導線を取りつければレーザー素子が出来上る。偏倚電源8を接続した該素子断面が第1図となる。

前記導線間にITO膜5が負、Si基板1が正に偏倚されるように直流電圧を印加し、電圧を上昇していくと超薄膜3および4に印加される電界がしきい値(約 $2 \times 10^5$  V/cm)を越えると超薄膜4からZnS: TbF<sub>3</sub>活性層2の伝導帯へホットエレクトロンがトンネル注入され、活性層2内のTb<sup>3+</sup>イオンを衝突励起後、超薄膜3をトンネリングしてn-Si基板1へ流出するため0.1 mA/cm<sup>2</sup>以上の直流電流が流れる。さてITO膜5と基板電極7の間に印加されている電圧が約19 Vに達すると、ITO膜5下面のZnS: TbF<sub>3</sub>活性層2から緑色光が惹起し、Ca<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>S膜4→ITO膜5→Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜6を透過して外部に放出されはじめる。この時ZnS: TbF<sub>3</sub>活性層2に印加されている電界強度は約 $6 \times 10^5$  V/cmである。引続き電極間電圧を増していくと、緑色光強度は次第に増加する。発光スペクトルは第2

図に示す如くTb<sup>3+</sup>イオンの<sup>1</sup>D<sub>2</sub>準位から<sup>1</sup>F<sub>4</sub>準位への遷移に基づく540 nm帯を中心に、<sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>1</sup>F<sub>4</sub>遷移による417 nm帯、<sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>1</sup>F<sub>6</sub>遷移による488 nm帯、<sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>1</sup>F<sub>5</sub>遷移による438 nm帯という三つの副ピークを有する。印加電界強度を増すにつれて<sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>1</sup>F<sub>5</sub>遷移による417 nm帯および<sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>1</sup>F<sub>6</sub>遷移による438 nm帯の強度が相対的に強くなる。特に438 nm帯強度の増加が著しく発光色は青色に変化していく。電極間電圧が32 V以上で438 nm線による電場発光レーザーが観測され強力なコヒーレント光が放出される(第3図)。この場合、相対する1対の光共振器はZnS: TbF<sub>3</sub>活性層2を挟みこんだ2枚の平行かつ平滑な単結晶超薄膜3, 4が構成する。すなわち、ZnS: TbF<sub>3</sub>活性層(発光層)2の光屈折率は2.37であり、Ca<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>S超薄膜(ミラー)3, 4の光屈折率は2.20であって活性層の屈折率は約6%高いため、ZnS: TbF<sub>3</sub>層2からの放光は超薄膜ミラー3, 4間を往復して増幅されレーザー発振に至る。本実施例ではZnS: TbF<sub>3</sub>活性層2の膜厚を3次回折光の発振条件に選

択しているため、上部電極ITO膜5の面積 $10 \times 10$  mm<sup>2</sup>全面にわたって面発振が得られる。

本実施例におけるZnS: TbF<sub>3</sub>活性層2をTbF<sub>3</sub>0.45 mol%付活厚み2800 ÅのZnS<sub>0.9</sub>Se<sub>0.1</sub>: TbF<sub>3</sub>膜に、また厚み約100 Åのアンダー層Ca<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>S超薄膜3, 4を厚み約100 Åのアンダー層Ca<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>S超薄膜に変更する以外は上記と全く同じにして第1図に示した素子を形成した。この結果活性層(発光層)2の抵抗率が約2桁低下し、電場発光しきい値以上の電界強度(約 $6 \times 10^5$  V/cm以上)を活性層2に印加した時発光強度L対電圧V曲線においてLの立上りが急峻になり比較的低い電界強度でレーザー発振に至るという利点がある。これはTb<sup>3+</sup>発光中心を励起する電子密度の増大によるものである。ZnS<sub>0.9</sub>Se<sub>0.1</sub>: TbF<sub>3</sub>活性層2を用いた場合、ZnS: TbF<sub>3</sub>活性層を用いた場合より約3 V低い電圧(29 V以上)でTb<sup>3+</sup>イオン438 nm線による電場発光レーザーが観測された。

(その2)衝突励起発光は蛍光体層母体伝導帯を走行するホットエレクトロンが、格子置換して

付活されている発光中心に衝突して運動エネルギーの一部を付与し、このエネルギーが位置エネルギーに変換されて発光中心を励起した結果生じたものである。したがって、蛍光体層母体に付活される上記発光中心密度が高い程衝突励起確率は増大し高い励起密度が得られる。前実施例で用いた蛍光体層母体はZnSとZnS<sub>0.9</sub>Se<sub>0.1</sub>であり、付活された発光中心Tb<sup>3+</sup>イオンはZn格子点を置換している。しかるにTb<sup>3+</sup>のイオン半径が0.92 Åであるのに対し、Zn<sup>2+</sup>のイオン半径は0.74 ÅであってTb<sup>3+</sup>の母体への高濃度付活は困難である。一般に電場発光レーザーに用いられる希土類イオンのイオン半径は1 Å前後であって、Zn化合物母体への高濃度付活は非常に難しい。すなわち前記亜鉛化合物母体は導電性が比較的大きいためホットエレクトロン密度は比較的高くすることができ、素子電流密度をあげることによって高い励起密度を得ることは可能であるが、発光中心密度が低いため内部量子効率が低下するという問題がある。そこで本実施例においては、イオン半径の大きな陽イオ

ンを構成元素とする蛍光体母体として、高い電光変換効率が報告されており、かつ半導体性を有するアルカリ土類金属硫化物を選んで電場発光レーザーを構成した。

Sbドーパ抵抗率  $0.01 \Omega \text{cm}$ 、厚さ  $250 \mu\text{m}$  の Ge 単結晶ウェッファーの (100) 面を基板 1 とし、その表面に厚さ  $3000 \text{\AA}$  の  $\text{SiO}_2$  膜 9 を被覆し、光リソグラフィと化学エッチングの技術を用いて Ge 基板 1 に第 4 図(a)に示す如く、幅  $20 \mu\text{m}$ 、深さ  $1 \mu\text{m}$  の溝をもうける。この後で、基板 1 をスパッタリング装置 (複数枚ターゲット付) に充填し、 $550^\circ\text{C}$  に加熱された該基板 1 上にまづ厚さ約  $100 \text{\AA}$  のアンドープ  $\text{Ca}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{F}_2$  超薄膜単結晶 3 をエピタキシャル成長させ、次いでこの上に厚さ  $3000 \text{\AA}$  の  $\text{Sm}^{2+}$   $3 \text{mol}\%$  付活  $\text{Ca}_{0.88}\text{Mg}_{0.07}\text{S}$  単結晶層 2 を連続的にエピタキシャル成長させる。更に該  $\text{Ca}_{0.88}\text{Mg}_{0.07}\text{S}:\text{Sm}$  層 2 上に連続的にアンドープ  $\text{ZnS}_{0.98}\text{Se}_{0.02}$  単結晶層 (厚さ  $3000 \text{\AA}$ ) 4 をエピタキシャル成長させた。基板 1 と超薄膜 3 および活性層 2、ヘテロ接合層 4 は互いにほぼ完全に格子整合されており、不整

字エッチングで残りの堆積領域を除去する。光共振器領域 (長さ  $250 \mu\text{m}$ ) の AL 膜 5 および Ge 基板 1 の裏面抵抗性電極 7 のそれぞれに導線を取りつければ、第 4 図(c)のレーザー素子が出来上る。該素子を金属製ヒートシンク (図示せず) に取付け、前記導線間に AL 電極膜 5 が正、抵抗性電極 7 が負になる向きに可変直流偏置電源を接続する。

電圧を上昇させていくと Ge 基板 1 から超薄膜 3 をトンネリングしてホットエレクトロンが活性層 2 に注入され、該ホットエレクトロンが活性層 2 の伝導帯を走行しながら付活剤  $\text{Sm}^{2+}$  を衝突励起する。しきい値電界に相当する端子間電圧約  $22 \text{V}$  から光共振器面を通して赤色光が外部に放出され始める。赤色光強度は電圧の上昇に伴って次第に強くなるが、 $27 \text{V}$  でレーザー発振に至る。発振スペクトルは  $708.3 \text{nm}$  に鋭いピークを有しており、 $\text{Sm}^{2+}$  イオンの  $^1\text{D}_0 \rightarrow ^1\text{F}_1$  遷移に対応したものであることが確認された。また、レーザー光は電場発光域 (活性層 2) からではなく、ヘテロ接合層 4 から放出されていることがわかった。これは、

合は  $0.1\%$  以下である。 $\text{Ca}^{2+}$  のイオン半径は  $1.06 \text{\AA}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  のイオン半径は  $0.65 \text{\AA}$ 、 $\text{Sm}^{2+}$  のイオン半径は  $1.15 \text{\AA}$  であるため付活剤の  $\text{Sm}^{2+}$  イオンは活性層母体の  $\text{Ca}^{2+}$  イオン格子点のみを置換して  $10 \text{mol}\%$  程度まで均一に付活される。このようにして連続スパッタリングで得られた 3 層は、基板 1 の溝の位置で溝形状を保つので、いわゆるセルフアライン機構により基板 1 溝直上領域に幅  $20 \mu\text{m}$  の金属アルミニウム膜 5 を  $3000 \text{\AA}$  の厚みに形成する。これを第 4 図(b)に示した。基板 1 の裏面に Au-Ni-Sn 合金から成る抵抗性電極 7 を設けた後ドライエッチングの技術を用いて試料表面側より前記溝に直交する方向に Ge 基板 1 に達する深さの切込みを入れ、互いに平行な一対の光共振器 (共振器長  $250 \mu\text{m}$ ) を形成する。すなわち切込みは第 4 図(b)の紙面に垂直な方向に  $250 \mu\text{m}$  間隔で 2 本行なり。ドライエッチングの一種であるイオンミリングによって形成された切込み面は平滑で充分光反射面の役割を果たす。次に該光共振器を含むストライプレーザー領域全面をホトレジスト膜で保護し、化

$\text{Ca}_{0.88}\text{Mg}_{0.07}\text{S}:\text{Sm}$  活性層 2 の屈折率が  $2.15$  であるのに対し、アンドープ  $\text{Ca}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{F}_2$  超薄膜層 3 の屈折率が  $1.44$ 、 $\text{ZnS}_{0.98}\text{Se}_{0.02}$  ヘテロ接合層 4 の屈折率が  $2.86$  であって、光が活性層 2 から屈折率のより大きなヘテロ接合層 4 へしみ出し該層内を伝搬増幅されるためである。このような発光層/光ガイド層分離型レーザーは、電流駆動型の半導体レーザーでも採用され発振しきい値の低減に効果を発揮している。第 4 図(d)に発光しきい値以上に偏置された該素子のエネルギー帯構造を示す。外部量子効率はレーザー発振時  $50\%$  以上に達する。

(その 3) Te ドープ、キャリア濃度  $\sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 、厚み約  $200 \mu\text{m}$  の n-InP 単結晶ウェッファー (100) 面を基板 1 とし、複数枚ターゲットを有する交流スパッタリング装置内に装填し、基板温度  $520^\circ\text{C}$  で基板 1 上に先づアンドープ  $\text{SrF}_2$  超薄膜 (厚み約  $100 \text{\AA}$ ) 3 をエピタキシャル成長させ、引続き該超薄膜 3 上に  $\text{Ca}^{2+}$  を  $0.15 \text{mol}\%$  付活した  $\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{S}$  蛍光体層 (活性層) 2 を  $3600 \text{\AA}$  の厚さにエピタキシャル成長させ、該蛍光体層 2 上に連続的に厚み約

100 Å のアンダーブ  $\text{SrF}_2$  超薄膜 4 をエピタキシャル成長させた。次に基板温度を 200 °C に低下させ、酸  $\text{SrF}_2$  超薄膜 4 の上に透明導電膜 ITO 多結晶層 5 (厚さ 3000 Å) を堆積した。InP 基板 1,  $\text{SrF}_2$  超薄膜 3, 4, および  $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{S}$  活性層 2 はそれぞれ格子整合されており、不整合は 0.1 % 程度である。InP 基板 1 の裏面に抵抗性電極 7 として Au-Si 合金を蒸着して 300 °C で熱処理した。しかる後試料を  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  の大きさにへき開する。InP のへき開面は (110) なので (100) 基板面に直交してへき開が生ずる。透明導電膜 5 および抵抗性電極 7 に導線を接続し、抵抗性電極 7 の面以外を厚さ約 5000 Å の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  保護膜 10 で被覆すると、第 5 図に示した電場発光レーザー素子が出来上る。

成素子の導線間に ITO 膜 5 が負、抵抗性電極 7 が正になる向きに直流可変偏置電源を接続し、電圧を上昇していくと、しきい値電圧 28 V 以上でホットエレクトロンが  $\text{SrF}_2$  超薄膜 4 をトンネリングして活性層 2 に注入されその結果緑色電場発光が ITO 膜 5 および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  保護膜 10 を通して外部に放

出される。発光スペクトルは 510 nm に主ピーク、570 nm に副ピークを有し、それぞれ  $\text{Co}^{3+}$  イオンの  ${}^1\text{T}_2 \rightarrow {}^1\text{F}_3/2$  および  ${}^1\text{T}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_2/2$  遷移に対応している。印加電圧が上昇するにつれて緑色光強度は強くなり、41 V の時  ${}^1\text{T}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_2/2$  の遷移に基づく 510 nm 線がレーザー発振する。活性層 2 の屈折率 (2.13) がその上下両面に配置された格子整合ヘテロエピタキシャル層 3, 4 の屈折率 (1.44) より大きく、また活性層 2 の膜厚が 510 nm 線の 3 次回折光のブラッグ反射条件を満足しているため  $\text{Co}^{3+}$  イオン 510 nm 線はヘテロ接合層 3 および 4 を 1 対の光共振器として増幅され、 $10 \times 10 \text{ mm}^2$  の平面領域でレーザー発振する。

なお、本実施例における活性層 2 の組成を  $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{S} : \text{Co}$  から格子定数のほぼ等しい  $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Se}_x : \text{Co}$  (0.15 mol %) に切換えると光屈折率が 2.13 から 2.23 とやや大きくなり、また禁帯幅が 10 % 以上小さくなるため活性層の光閉じ込め率、導電率が向上し、 $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{S} : \text{Co}$  を用いた場合よりも低い端子電圧でレーザー発振する。活性層 2

#### (発明の効果)

以上実施例で詳細に述べたように、本発明の電場発光レーザー素子は活性層に隣接するヘテロエピタキシャル超薄膜層の電位障壁をトンネリングして活性層に注入されるホットエレクトロンを励起源に利用したものである。基板、活性層およびヘテロエピタキシャル層間で格子定数を整合し、また素子機能上特に重要な活性層およびヘテロエピタキシャル層には構成元素を共通とする材料を配置することによって格子欠陥の少ない高品位単結晶膜を実現した。この結果低いしきい値で発振する全固体小型軽量レーザーが得られた。本発明のレーザーは

① 希土類元素や遷移金属元素の電子単位間遷移を利用した発光であるため、発振帯域幅  $\Delta f$  が  $10^8 \text{ Hz}$  程度、指向性  $\theta$  が  $10^{-2}$  ラジアン以下と狭く、半導体レーザー ( $\Delta f = 10^{11} \sim 10^{13} \text{ Hz}$ ,  $\theta \approx 10^{-1}$  ラジアン)

よりはるかに可干渉性が高く、また付活剤の選定によって可視領域全体を網羅する発光が可能である。

② 前記活性層とヘテロエピタキシャル層の材料組合せを選択することによって、光屈折率の大小を利用してディスプレイや感光などに有用な面発光型レーザー (活性層の屈折率大、ヘテロエピタキシャル層は共振器を構成) および光通信、レーザーディスク、レーザープリンターに有用な端面発光型細ビームレーザー (ヘテロエピタキシャル層の屈折率大、ヘテロエピタキシャル層が光ガイド層を構成) の両方を組立てることができる。

③ 活性層材料にイオン半径の大きなアルカリ土類金属硫セレン化合物を選定することも出来、この場合は発光中心の均一高濃度付活が可能になり内部量子効率の向上がはかられる。

というすぐれた利点をもっている。

#### 4. 図面の簡単な説明

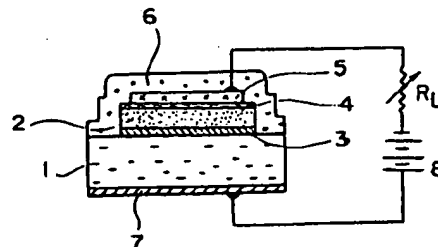
第 1 図、第 4 図および第 5 図は本発明のそれぞれ別の 1 実施例を示す図であり、第 2 図および第

3図は本発明の電場発光素子からの発光スペクトルを示す図である。

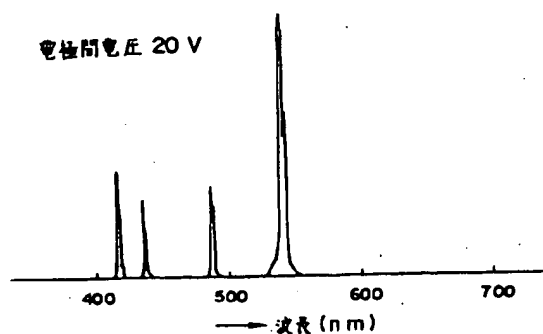
図において1は基板単結晶、2は発光中心を含む蛍光体層(活性層)、3は基板側ヘテロエピタキシャル層、4は表面電極側ヘテロエピタキシャル層、5は表面電極、7は基板抵抗性電極、8は直流偏倚電源である。

特許出願人 株式会社 ポリトロンクス  
代理人 弁理士 秋 本 正 実

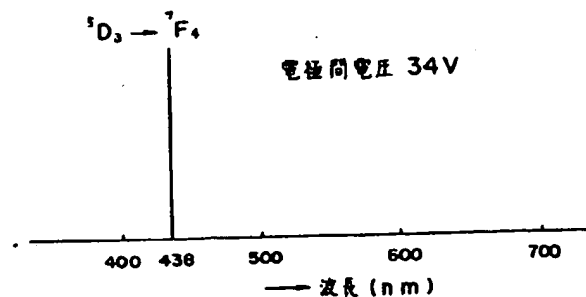
第 1 図



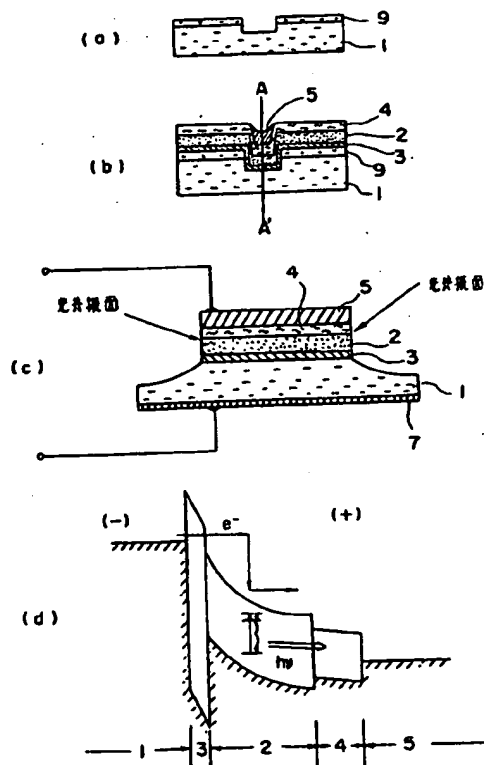
第 2 図



第 3 図



第 4 図





第 5 図

